

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年3月3日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/018946 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011084

(22) 国際出願日: 2004年8月3日 (03.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-301018 2003年8月26日 (26.08.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子一丁目4-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小澤 裕司 (OZAWA, Yuji) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 茶谷 明伸 (CHATANI, Akinobu) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 竹林 邦朗 (TAKEBAYASHI, Kunio) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 越智 隆 (OCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 永原 大 (NAGAHARA, Dai) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 柳内 晃一 (YANAI,

Koichi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO, Kenichiro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京橋日英ビル 4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドランスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING INKJET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an inkjet recording medium which can be used in offset printing, excelling in inkjet recordability and can be produced by means of a transfer roll coater capable of realizing high-speed coating. In particular, there is provided a process for producing an inkjet recording medium, comprising coating at least one major surface of support with a coating liquid whose main components are a pigment and a binder by means of a transfer roll coater and thereafter drying so as to form an ink receiving layer, wherein the Hercules viscosity of the coating liquid is in the range of 5 to 30 mPa·s and wherein the binder contains synthetic silica of 90 to 200 ml/100 g oil absorption, 45 to 200 m<sup>2</sup>/g BET specific surface area and 1.0 to 3.0 μm average particle diameter and/or precipitated calcium carbonate light/silica composite of 100 to 250 ml/100 g oil absorption, 5 to 150 m<sup>2</sup>/g BET specific surface area and 1.0 to 10 μm average particle diameter.(57) 要約: オフセット印刷が可能でインクジェット記録適性にも優れ、高速塗工が可能なトランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体の製造方法を提供する。支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターで塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、塗工液のハーキュレス粘度が5~30 mPa·sであり、かつ、顔料が吸油量90~200 ml/100 g、BET比表面積45~200 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径1.0~3.0 μmの合成シリカ、及び/又は、吸油量100~250 ml/100 g、BET比表面積5~150 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径1.0~10 μmの軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を含有する。

## 明 細 書

### インクジェット記録媒体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、トランスファーロールコーターによりインク受理層を形成させるインクジェット記録媒体の製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] インクジェット記録方式は、各種の方法により飛翔させたインクの微小液滴を、紙などの記録用紙に付着させて画像や文字を形成させる記録方式である。この記録方式は、高速化、フルカラー化が容易である上、記録時の騒音が低く、装置が低価格なこともあって、家庭ユーザー用として目覚しく普及している。また、商業用途の分野において、可変情報（公共料金やクレジットの請求書や領収書、配送用伝票、広告など）の印刷は、従来ノンインパクト（NIP）印刷を用いていたが、最近では、ラインヘッドを有する高速インクジェットプリンターによる印刷に置き換わり始めている。

- [0003] インクジェット記録方式に用いる記録媒体は、顔料を含むインク受理層を設けない非塗工紙タイプと、顔料を含むインク受理層を設けた塗工紙タイプとに大別され、通常、ホームページ印刷やビジネスレポートには安価な非塗工紙タイプのものが用いられ、デジタルカメラなどの出力には高精細画像を再現できる塗工紙タイプのものが用いられている。

特に、インクジェット記録方式の用途拡大に伴い、塗工紙タイプのインクジェット記録媒体として、両面にも印刷可能で高精細画像を安価に再現できるものが求められている。このため、インクジェット記録媒体の生産性を向上させてコスト低減を図るため、オンマシンコーターで製造できる技術が要求されている。

また、インクジェットによる印字前に、記録媒体に予めオフセット印刷で背景（罫線やロゴマークなど）が印刷される場合もあり、インクジェット記録媒体にはオフセット印刷適性も要求されている。

- [0004] オンマシンコーターでインクジェット記録媒体を製造する技術としては、オフセット印刷可能なインクジェット記録用紙をオンマシンコーターで製造する技術（例えば特許

文献1参照)や、普通紙の感触を有するインクジェット記録用紙の製造技術(例えば特許文献2参照)が開示されている。また、一般印刷用紙を高速で製造する技術としては、ゲートロールコーターにて印刷用顔料と被紙を製造する技術(例えば特許文献3参照)が開示されている。

[0005] 特許文献1:特開2002-127587号公報

特許文献2:特開平4-219267号公報

特許文献3:特開平6-25997号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1記載の技術の場合、オンマシンコーターといってもトランスファーロールコーター(ゲートロールコーター、ロッドメータリングサイズプレス、ブレードメータリングサイズプレスなど)での製造はできず、エアナイフコーターを適用できるに過ぎない。トランスファーロールコーターで塗工するためには塗料のハイシェア粘度を低くする必要があるが、特許文献1記載の技術の場合、塗料のハイシェア粘度を低くするため塗料の固形分を低くした結果、トランスファーロールコーターでは所定の塗工量を付与できない。一方、所定の塗工量を得るために塗料の固形分を高くすると、トランスファーロールコーターでの塗工不良が生じてしまう。一方、エアナイフコーターでは、両面にインク受理層を設けたインクジェット記録媒体を安価に生産することが困難なため、両面印刷可能なインクジェット記録媒体の実現ができない。

[0007] また、上記特許文献2記載の技術の場合、基紙に塗布する被覆層用塗料の低ひずみ速度のB型粘度が1〜100Pa・sと非常に高いため、フィルムトランスファーロールコーターを用いて高速塗工を行うと、ロールから紙が剥離する際の剥離パターンに起因する塗工欠陥が目立つ等の問題が生じ、高速での塗工処理は困難であった。また、この技術は、普通紙の感触を狙ったものであるため、被覆層中の顔料の存在比率が低く、インクの吸収容量が不足し、十分なインクジェット適性が得られない欠点があった。

[0008] 一方、上記特許文献3記載の技術は、一般的な顔料塗被紙の製造技術を開示するに過ぎず、インクジェット印刷適性についてはまったく検討されていない。

従って、本発明の目的は、オフセット印刷が可能でインクジェット記録適性にも優れ、高速塗工が可能なトランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体の製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、顔料中に所定のシリカ、または軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を含有させ、かつ所定粘度の塗工液を用いることにより、トランスファーロールコーターを用いて優れた性能を有するインク受理層を形成できることを見出した。

すなわち本発明の上記の目的は、支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターで塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、前記塗工液のハーキュレス粘度が $5\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ で、かつ、前記顔料が吸油量 $90\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $45\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ の合成シリカ、及び／又は、吸油量 $100\sim 250\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $5\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法によって達成された。

[0010] 前記合成シリカが、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸および／又は酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎したものであることや、前記合成シリカが珪酸ソーダ水溶液を硫酸アルミニウム水溶液により中和して得られた合成シリカであることが好ましい。

[0011] 前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物は、軽質炭酸カルシウムとアルカリ性の珪酸金属塩水溶液とを混合した液に、該液の煮沸温度以下の温度で鉍酸を添加し液のpHを $7\sim 9$ に調整して得られることが好ましく、前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物における、軽質炭酸カルシウム／シリカの固形分質量比が $30/70\sim 70/30$ であることが好ましい。

[0012] 前記合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られる前記合成シリカ、及び／又は前記pHに調整して得られる前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、乾燥工程を経ずに塗工液中に配合することが好ましい。また、前記顔料が、前記合成シリカ及び／又は

前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物、並びに平均粒子径0.2〜1.0 $\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムを含有することが好ましい。

- [0013] 前記トランスファーロールコーターがゲートロールコーターであること、前記インク受理層の塗工量が片面あたり2〜7g/ $\text{m}^2$ であること、又は、前記塗工液中にカチオン性樹脂を含有することが好ましい。

#### 発明の効果

- [0014] 本発明のインクジェット記録媒体の製造方法によれば、高いインクジェット適性(印字濃度、耐水性など)を有し、オフセット印刷適性も併せ持つインクジェット記録媒体を、高い生産性で製造できる。又、インク受理層を両面に設けることも容易である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下本発明の実施形態について説明する。本発明のインクジェット記録媒体の製造方法は、支持体の少なくとも一方の面に、以下の塗工液をトランスファーロールコーターで塗工してインク受理層を設けて行う。必要に応じて両面にインク受理層を塗工することができる。

- [0016] 本発明に用いられる支持体は、シート状であればいずれのものをを用いても良いが、特に木材繊維を原料とする未塗工の紙を用いることが好ましい。この紙は抄紙用パルプを主体として構成される。抄紙用パルプとしてはLBKP、NBKPなどの化学パルプや、GP、TMPなどの機械パルプおよび古紙パルプが挙げられるが、本発明は特にこれらに限定されるものではなく、また、これらは必要に応じて単独または併用することができる。さらに、原紙中に内添する填料やサイズ剤、紙力増強剤などの各種内添薬品についても特に限定されるものではなく、公知の填料および各種内添薬品の中から適宜選択して使用することができる。また、必要に応じて、消泡剤、pH調整剤、染料、有機顔料、蛍光染料などを原紙に内添することも可能である。

- [0017] インク受理層は、顔料およびバインダーを主成分とする所定の粘度の塗工液を塗工して形成する。塗工液の粘度については後述する。

- [0018] <塗工液の顔料>

塗工液の顔料は、吸油量90〜200ml/100g、好ましくは100〜180ml/100g、BET比表面積45〜200 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは60〜200 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径1.0〜3.

0  $\mu\text{m}$ の合成シリカ、及び／又は、吸油量100～250ml／100g、好ましくは110～240ml／100g、BET比表面積5～150 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは10～130 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径1.0～10  $\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を含有する。

[0019] <合成シリカ>

上記合成シリカの吸油量が90ml／100g未満であると、得られたインク受理層のインク吸収性が低下し、200ml／100gを超えるとインク受理層の表面強度が低下(例えばオフセット印刷適性が低下)する。また、合成シリカのBET比表面積が45 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるとインク吸収性が低下し、200 $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると塗工液の粘度が高くなって操業性(例えば、オンマシン塗工適性)が悪化する。また、合成シリカの平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 未満であると、シリカの空隙量が低下してインクを保持しにくくなり、インクが塗工層内部や支持体内部に浸透して印字濃度が低下する。一方、平均粒子径が3.0  $\mu\text{m}$ を超えると、シリカ自体の不透明度が高くなって印字濃度が低下する。なお、シリカの平均粒子径は、レーザー法粒度測定機(例えば、マルバーン社製の商品名:マスターサイザーS型)を用いて測定することができる。

[0020] 上記合成シリカとして、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸及び／または酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎処理して得られた合成シリカを用いると、インクジェット適性とオフセット印刷適性をともに具備するので好ましい。

上記酸性金属塩水溶液を構成する金属元素としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属元素、又は、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、アルミニウム等が挙げられ、酸性金属塩水溶液としては酸性金属硫酸塩が挙げられる。特に、酸性金属硫酸塩である硫酸アルミニウム水溶液を用いると、塗工液の固形分濃度を高くすることができるだけでなく、固形分濃度が高い場合でもハーキュレス粘度(ハイシェア粘度)を低く維持できるので好ましい。

[0021] また、酸性金属塩水溶液の配合量は、珪酸ソーダ中和当量の5～60%(中和当量に対する%)が好ましく、その他は鉍酸を用いることが好ましい。

鉍酸及び／または酸性金属塩水溶液は、珪酸ソーダを中和して合成シリカスラリーを得る際、中和に用いるものであり、好ましくは鉍酸と酸性金属塩水溶液の両方を用いる。好ましい配合割合は、当量比で鉍酸:酸性金属塩水溶液=95:5～40:60で

ある。鉍酸と酸性金属塩水溶液を両方用いる場合、これらを一種類ずつ逐次中和に用いても良いし、これらを混合したものを中和に用いても良い。

上記合成シリカは、例えば、特開2002-274837号公報に記載された方法で得られた合成シリカスラリーを、さらに公知の粉碎処理機(サンドグラインダー等)で湿式粉碎することで得ることができる。

[0022] <軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物>

軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物は、シリカの特性と軽質炭酸カルシウムの特性とを兼ね備えたものと考えられ、これらの配合割合等を調整することにより、塗工液の粘度、得られたインク受理層のインク吸収性や印字濃度等を適切に調整できるという利点がある。軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の吸油量、BET比表面積、平均粒子径を上記範囲に規定する理由は、上記合成シリカの場合と同様である。又、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物における、軽質炭酸カルシウム/シリカの固形分質量比( $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ )が30/70-70/30であることが好ましい。上記比が30/70未満の場合、シリカの特性が全体に発現するため複合物を用いる必要がなくなり、製造の容易さの点で上記合成シリカを用いた方が有利となる。一方、上記比が70/30を越えると、軽質炭酸カルシウムの特性が大きく発現し、インク受理層のインク吸収性や印字濃度の低下を生じ易くなる。

[0023] また、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造に用いる軽質炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )の結晶の形態(同質異像)は、カルサイト、アラゴナイトのいずれでもよい。上記軽質炭酸カルシウムの形状も、針状、柱状、紡錘状、球状、立方体状、ロゼッタ(rosette)型のいずれでもよい。なお、ロゼッタ型とは、紡錘状の軽質炭酸カルシウム一次粒子が毬栗状に凝集した形状を指す。

特に、ロゼッタ型のカルサイト系軽質炭酸カルシウムを用いると、顔料の吸収特性が良好となり、得られたインク受理層のインクジェット適性(特にインク吸収性)が向上するので、好ましい。

[0024] <軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造>

上記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物は、例えば軽質炭酸カルシウムとアルカリ性の珪酸金属塩水溶液とを混合した液に、その煮沸温度以下の温度で鉍酸を添加

し液のpHを7〜9として得られ、このようにして得られた軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物を顔料に含む塗工液は、固形分濃度が高くてもハーキュレス粘度が低くなるので好ましい。なお、このような製法によれば、軽質炭酸カルシウムの表面がシリカで被覆された複合物になると考えられる。

- [0025] 上記した製造方法は、具体的には、まず、上記軽質炭酸カルシウムを水中に分散し、これに珪酸のアルカリ溶液（アルカリは、例えばナトリウム、カリウム）を加える。珪酸とアルカリのモル比は限定されないが、3号珪酸 ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3:1 \sim 3.4:1$  程度) が一般に入手しやすく、好適に利用できる。軽質炭酸カルシウムと、珪酸のアルカリ溶液との仕込質量比を調整することにより、上記固形分質量比 ( $\text{CaCO}_3 / \text{SiO}_2$ ) を調整できる。

次に、これらの混合物を攪拌、分散した後、鉱酸で中和反応させることで、軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物を製造することができる。鉱酸は何でもよく、又鉱酸に硫酸バンドや硫酸マグネシウムのような酸性金属塩を含んでもよい。鉱酸（または鉱酸に上記酸性金属塩水溶液を含んだ酸）の添加は、上記混合物の沸点以下の温度で行い、軽質炭酸カルシウム粒子の表面に珪酸分を析出させて非晶質珪酸を形成被覆させ、軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物を得る。この中和反応はpH=7〜9で終了させることが重要で、pH7未満では軽質炭酸カルシウムの分解を生じ、pH9を超えると珪酸分の析出が充分に行われず、未反応の珪酸分が残りロスを生じるため、好ましくない。

- [0026] 軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物の平均粒子径の調整は、中和反応時の熟成中の強攪拌や粉碎、あるいは、中和反応終了後のまたは反応終了後の固液分離したものを湿式粉碎機を用いて粉碎して行うことができる。なお、熟成とは、中和の際に添加する酸の添加を一時中断し、攪拌のみを施して放置することをいう。

- [0027] <その他の顔料>

塗工液の顔料としては、上記合成シリカ、上記軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物をそれぞれ単独使用し、又は併用してもよい。塗工液の顔料が上記合成シリカ及び／又は軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物のみから成ってもよいが、さらに、上記合成シリカ及び／又は軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物の他に、重質炭酸カルシウム



、軽質炭酸カルシウム、カオリン、焼成クレー、有機顔料、酸化チタンなど、通常塗工紙用顔料として用いられているものをいずれも併用することができる。これら通常の塗工紙用顔料は、例えば、塗工液の顔料全体の20〜80質量%程度配合できる。ただし、塗工液の固形分濃度をより高くし、かつ印字濃度を低下させないため、平均粒子径0.2〜1  $\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムを上記合成シリカ及び／又は軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物と併用することが好ましく、特に形状が針状の軽質炭酸カルシウムが好ましい。

又、顔料全体において、(シリカ／軽質炭酸カルシウム)の質量比が20／80〜80／20の範囲であると、塗料がより高濃度化し、又、塗工層の表面強度が向上するので好ましい。この場合、分子のシリカは、顔料全体のシリカ分を示し、分母の軽質炭酸カルシウムは顔料全体の軽質炭酸カルシウム分(上記軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物や平均粒子径0.2〜1  $\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムに由来するもの)を示す。

[0028] <合成シリカ及び／又は軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物の塗工液への配合>

上記した合成シリカスラリーを湿式粉碎処理した合成シリカ、及び／又は上記中和反応で生じた軽質炭酸カルシウム−シリカ複合物を、好ましくは乾燥工程を経ずに塗工液中に混合することで塗工液製造コストを削減でき、より安価にインクジェット記録用紙を製造することができる。

[0029] <バインダー>

塗工液のバインダーは特に制限はなく、例えば公知の樹脂から適宜選択することができるが、水溶性高分子接着剤、合成エマルジョン系接着剤など、水に溶解または分散可能なものが望ましい。水溶性高分子接着剤としては、デンプンまたはその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、カゼインなどを挙げることができる。また、合成エマルジョン系接着剤としては、アクリル樹脂系エマルジョン、酢酸ビニル樹脂系接着剤、スチレンブタジエンラテックス、ウレタン樹脂系エマルジョンなどを挙げることができるが、印字濃度の点から水溶性高分子接着剤を使用することが望ましい。具体的には、完全ケン化型ポリビニルアルコール、部分ケン化型ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酸化デンプン、ヒドロキシエチルエーテル化デ

ンブ、リン酸エステル化デンプンなどが挙げられる。

特に、バインダーのハーキュレス粘度が高いと、塗工液のハーキュレス粘度も高くなる傾向があるため、濃度が高い状態でもハーキュレス粘度の低いバインダー（例えば、重合度が1,000以下のPVAやヒドロキシエチルエーテル化デンプン）を用いることが好ましい。

[0030] 〈カチオン性樹脂〉

本発明においては、アニオン性のインクジェット用インクに耐水性を付与するため、染料定着剤となるカチオン性樹脂がインク受理層（つまり、塗工液）に含まれていることが好ましい。

[0031] カチオン性樹脂は、カチオン性の水溶性高分子であり、アニオン要求量5meq/g以上、分子量5,000〜200,000のものを使用することがインク耐水性を向上させる点からより望ましい。その理由は次のように推測される。つまり、インクジェット用のインクは、インク受理層中の顔料内部の微小な空隙や顔料表面に吸着されると考えられる。そこで、このインクを耐水化するためには、インクと結合するカチオン性樹脂をインク受理層中の顔料内部の微小な空隙や顔料表面に分布させる必要があるが、カチオン性樹脂の分子量が200,000を超えると顔料内部の空隙に分布できず、顔料内部の空隙に入り込んだインクに耐水性を付与できない。一方、カチオン性樹脂の分子量が5,000未満であると、顔料内部の微小な空隙に分布でき、顔料内部に入り込んだインクに耐水性を付与できるが、顔料内部にインクが定着されるために印字濃度が低下するので好ましくない。また、カチオン樹脂の分子量は、最終的に調整される塗工液のハーキュレス粘度にも影響し、分子量が200,000を超えたカチオン性樹脂を用いた場合、塗工液のハーキュレス粘度が高くなるため、本発明では好ましくない。又、カチオン性樹脂のアニオン要求量が5meq/g以下であるとインクの定着能力が充分でない。

[0032] カチオン性樹脂としては、例えば、ポリエチレンイミン4級アンモニウム塩誘導体；ポリアミンポリアミドエピハロヒドリン縮重合体；アンモニアと、モノアミンやポリアミン等のアミン類と、エピハロヒドリン類とを反応させてなる縮重合物（ジアルキルアミン・アンモニア・エピクロロヒドリン縮重合体等）；ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド樹脂；ジエチ

レントリアミン・ジシアンジアミド・アンモニウムクロライド重合物;ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物等が例示できる。これらのうち、特に、インクジェットインクの定着性が高くなる、アンモニアとアミン類とエピハロヒドリン類とを反応させてなる縮重合物が好ましい。

[0033] <カチオン性樹脂に用いる縮重合物>

上記縮重合物におけるアミン類としては、例えば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンモノアミン等を挙げることができ、具体的には、第2級アミンとしてジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルオクチルアミン、メチラウリルアミン、及びジベンジルアミン等を挙げることができる。。第3級アミンとして具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、及びトリベンジルアミン等を挙げることができる。これらのうち、第2級アミンであるジメチルアミン及びジエチルアミンが特に好ましい。

上記縮重合物におけるエピハロヒドリン類としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリン、メチルエピクロルヒドリン等から選ばれる1種類以上を使用でき、これらのうち、エピクロロヒドリンが最も好ましい。

上記縮重合物の合成方法としては、例えば、特開平10-152544号公報、特開平10-147057号公報に記載される公知の方法を用いることができる。得られた上記縮重合物としては、1種単独のものを塗工液に配合してもよいし、上記縮重合物のうち異なる重合度のものを混合して塗工液に配合してもよい。また、上記縮重合物は、適宜合成したものでもよいし、市販品を用いてもよい。

[0034] <塗工液の塗工>

本発明においては、インク受理層はトランスファーロールコーターにより高速(300 m/min以上、1000m/min以上も可能)で塗工形成される。これにより、生産性が大幅に向上するとともに、支持体の両面にインク受理層を容易に設けることもでき、両面印刷が可能なインクジェット記録媒体を安価に製造可能となる。トランスファーロー

ルコーターとは、前計量方式(印刷塗工方式)で支持体に塗工液を塗布する(複数のロールやバーやブレード等で計量した塗工液を、アプリケーションロールを用いて支持体に塗布する)コーターであり、ブレードコーターやバーコーターなどの後計量方式(支持体に付着させた塗工液を掻き取る方式)で塗工するコーターと比較して、塗工時に用紙にかかる負荷が小さいため断紙し難く、より高速で塗工できる等の利点がある。

- [0035] トランスファーロールコーターとしては、ゲートロールコーター、ロッドメータリングサイズプレス、ブレードメータリングサイズプレスなどが挙げられ、これらは支持体に同時に両面塗工でき、マシン(抄紙機)上に容易に設置できる塗工方式である。

なお、トランスファーロールコーターは、オンマシンコーターであってもオフマシンコーターであっても良い。ここで、オンマシンコーターとは、支持体の製造機(抄紙機等)上に設置されて支持体の製造と同一ラインで塗工するものであり、オフマシンコーターとは、支持体の製造機と別に設置され、製造された支持体を一旦巻取り、別ラインのコーターで塗工するものである。生産効率を向上させてコストダウンを図る点では、オンマシンコータートランスファーロールコーターを用いるのが好ましい。

- [0036] 特に、支持体の片面あたり、一般に3本(両面計6本)のロールによって塗工するゲートロールコーターは、巻き線バー又は溝彫りのバー等により塗工液を計量し、支持体に塗工するロッドメータリングサイズプレスに比べ、インク受理層(塗工面)の塗工量の均一性が高くなり、インクジェット適性、特にべた印字部の均一性が良好になるのが好ましい。なお、従来のインクジェット記録媒体の製造における塗工方式としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、カーテンコーターなどが用いられているが、これらの方式で支持体に同時に両面塗工することは困難であり、両面塗工するには、製造工程数の増加、乾燥負荷の増大などの問題が生じ、実用的でない。

- [0037] <塗工液のハーキュレス粘度>

ここで、トランスファーロールコーターによる塗工を可能とするためには、インク受理層となる塗工液の粘度として、8800rpm、30℃におけるハーキュレス粘度が5〜30 mPa・sとなるよう調整することが必要である。ハーキュレス粘度を上記範囲内に管理

することで、トランスファーロールコーターによる高速塗工が安定して可能になる。塗工液のハーキュレス粘度が $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、作業上の問題は発生しないものの、後述する必要な塗工量を得ることができない。一方、ハーキュレス粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、トランスファーロールコーターによる塗工時に、塗工面の悪化や、ゲートロールコーターの場合には塗工液が飛散(通常「ジャンピング」と称される)して塗工不良を来たすので、好ましくない。

[0038] 塗工液のハーキュレス粘度の調整は、上記した合成シリカ及び／又は軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を顔料として用いることで行う。又、バインダーとして低重合度のPVAやヒドロキシエチルエーテル化デンプンを用いること、または、分子量が200,000以下のカチオン性樹脂を塗工液に配合することで、ハーキュレス粘度の調整がより容易になる。ここでハーキュレス粘度とは、高いずり速度を与えたときの粘度(ハイシェア粘度)をいう。

[0039] このように、塗工液のハーキュレス粘度を上記範囲内に調整することにより、好ましくは塗工液量を支持体の片面当たり固形分で $2\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ となるよう管理できる。ここで、上記塗工液の塗工量が $2\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると、塗工ムラが生じて支持体表面をインク受理層で均一に覆うことができないため、インク吸収ムラが発生し、べた印字が不均一になる、つまりインクジェット適性が低下する場合がある。一方、塗工量が $7\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、操作性が低下するとともに、記録媒体の断裁時の粉落ちなどが発生しやすくなるため望ましくない場合がある。

[0040] また、トランスファーロールコーターを用いて上記範囲内に塗工量を管理するためには、塗工液のB型粘度や塗工液の固形分濃度を所定の範囲に規定することが好ましい。

塗工液のB型粘度は $10\sim 1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。 $1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、トランスファーロールコーターへの塗工液の液送が困難になったりハーキュレス粘度も高くなる傾向がある。一方、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満では、インクジェット記録適性に十分な塗工量を得ることが困難になる場合がある。

塗工液の固形分濃度は10(質量)%以上であるのが好ましく、特に20%以上であるのが好ましく、最も好ましくは30%以上とする。つまり、上記濃度が10%未満であると

、トランスファーロールコーターで塗工を行うことはできるが、塗工液の固形分が低過ぎてインク受理層塗工量を $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上にすることができない場合がある。なお、上記濃度は高いほど好ましいが、あまり高いと塗工量の制御が困難になることや粘度が上昇し過ぎて実用上問題があるので、通常は55%程度、好ましくは45%を上限とする。

[0041] なお、本発明の効果を損なわない範囲で、インク受理層となる塗工液中にサイズ剤、染料、蛍光染料、保水剤、耐水化剤、pH調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性剤、導電剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を用いることが可能であり、特に、サイズ剤の添加により印字部のシャープさが向上するため、添加することは望ましい。なお、各種添加剤の使用に当たっては、上記カチオン性樹脂との相溶性の点からカチオン性あるいはノニオン性であることが望ましい。

[0042] <実施例>

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。又、以下の「部」、「%」は特に断らない限り質量部、質量%とし、水溶液等の場合は固形分に換算した値を示す。

[0043] <塗工液の特性の測定>

1. 塗工液の顔料の平均粒子径:分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダ0.2%を添加した純水中に試料(顔料)スラリーを滴下混合し、均一分散剤とし、レーザー法粒度測定機(マルバーン社製マスターサイザーS型)を使用して測定した。

2. 塗工液の顔料のBET比表面積: Micromeritics社製ジェミニ2360型を用い、窒素吸着量により算出した。

3. 塗工液の顔料の吸油量: JIS K5101に準じて測定した。

4. 塗工液のハーキュレス粘度の測定: ハイシェア粘度計(熊谷理機工業社製、MODEL HR-801C)を用いて、液温 $30^{\circ}\text{C}$ 、8,800rpmの条件で測定した。

5. 塗工液のB型粘度の測定: B型粘度計(株式会社東京計器製)を用い、液温 $30^{\circ}\text{C}$ で、回転数60rpmの条件で測定した。

[0044] <顔料(合成シリカ)の製造>

(合成シリカの製造1)

第1工程;反応容器(200L)中で市販の3号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ :20.0%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :9.5%)を水で希釈し、 $\text{SiO}_2$ として6.7質量%の希釈珪酸ソーダ溶液200Lを調製した。この珪酸ソーダ溶液を85℃に加熱したのち、中和当量の20%に相当する量の硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分の濃度8質量%以下「バンド」と表示)を200g/分の滴下速度で、粗大ゲルが発生しない十分な強撹拌下で添加し、その後、中和当量の30%に相当する量の硫酸(濃度98質量%)を上記同様に十分な強撹拌下で添加した。添加終了後、得られた部分中和液を撹拌下で熟成処理を行うと同時に、縦形サンドグラインダー(容量7.57L、直径1mmのガラスビーズの充填率70%)を用いて粒径7 $\mu\text{m}$ を目標に循環粉碎処理した。この熟成、粉碎処理を3時間行った。

第2工程;次いで、スラリー温度を90℃に昇温し、第1工程と同濃度の硫酸を第1工程におけるのと同じ条件で、中和当量の80%まで添加し、撹拌下で32分間熟成した。

第3工程;引き続き、熟成後のスラリーに上記と同濃度の硫酸を76g/分の添加速度で同様に添加し、スラリーpHを6に調節した。

湿式粉碎による粉碎;第3工程終了後のスラリーを濾過、水洗し、純水にリパルプして水和珪酸スラリーを回収した。得られたスラリーを、液状を示す濃度まで希釈し、ビーズ径0.6〜0.8mmのガラスビーズ(東洋バロティーニ社製)の充填率80%となる横型サンドグラインダーにこの希釈スラリーを投入し、湿式粉碎を行った。

[0045] (合成シリカの製造2)

上記第1工程でバンドを使用せず、中和相当量の100%分全てに硫酸を使用したこと以外は、合成シリカの製造1とまったく同様にしてスラリーを得、湿式粉碎を行った。

[0046] (合成シリカA〜Gの製造)

合成シリカの製造1において、湿式粉碎の処理時間を調整し、以下の5種類の合成シリカを得た。吸油量147ml/100g、BET比表面積80 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径2.1 $\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカAとした。同様に、吸油量122ml/100g、BET比表面積83 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径1.3 $\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカBとし、吸油量170ml/100g、BET比表面積81 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径2.7 $\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカCとし、吸油量21

4ml/100g、BET比表面積 $78\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $3.4\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカDとし、吸油量 $82\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカEとした。

また、合成シリカの製造2において、湿式粉碎時間を調整して得た、吸油量 $177\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $104\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $2.2\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカFとし、吸油量 $135\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $102\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のシリカを合成シリカGとした。

[0047] <軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aの製造>

反応容器(12L)中で、市販のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製、平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ )262gを水に分散し、これに珪酸ナトリウム溶液( $\text{SiO}_2$ 濃度 $18.0\text{wt}/\text{wt}\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度 $6.1\text{wt}/\text{wt}\%$ )3,400gを加えた後、水を加え、全量を12Lとした。この混合スラリーをラボ用アジテータで十分に攪拌しながら加熱し、 $85^\circ\text{C}$ とした。このスラリーに、10%硫酸溶液をロータリーポンプにより添加し、この際、硫酸添加部分が十分に攪拌されるようラボ用アジテータの攪拌羽根直下に添加した。添加した硫酸が十分に分散される上記条件下、硫酸添加終了後のスラリーの最終pHが8.0となり、全硫酸添加時間が240分となるよう、温度一定、一定速度で硫酸を添加した。得られたスラリーを100メッシュ篩にかけて粗粒分を分離した後、No. 2のろ紙を用いて吸引ろ過し、軽質炭酸カルシウム/シリカの質量比が30/70の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aを得た。この複合物の吸油量は $180\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積は $30\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径は $7.3\mu\text{m}$ であった。

[0048] <軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bの製造>

上記ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの分散量を612gとしたこと以外は、上記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aの製造とまったく同様にして、軽質炭酸カルシウム/シリカの質量比が50/50、吸油量が $160\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積が $28\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $4.4\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bを得た。

[0049] <軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Cの製造>

上記ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの分散量を1,436gとしたこと以外は、上記軽



質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aの製造とまったく同様にして、軽質炭酸カルシウム／シリカの質量比が70／30、吸油量が140ml／100g、BET比表面積が $26\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $3.6\text{ }\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Cを得た。

### 実施例 1

- [0050] 広葉樹漂白クラフトパルプ(濾水度350ml c. s. f)からなるパルプスラリー100部に対し、填料として炭酸カルシウム15部、内添サイズ剤(サイズパインNT-87:荒川化学社製)0.4%カチオン化デンプン0.8部を添加し、ツインワイヤー型抄紙機で坪量 $80\text{g}/\text{m}^2$ になるように抄造して支持体Xを得た。

この支持体Xの両面に、合成シリカA100部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)50部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量: $6\text{meq}/\text{g}$ 、分子量100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:28%、ハーキュレス粘度: $19.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、B型粘度: $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ )を、オンマシン上に設置されたゲートロールコーターにて $1,000\text{m}/\text{min}$ の速度で塗工し、乾燥後さらにカレンダー処理(線圧 $1960\text{N}/\text{cm}$ ( $200\text{kgf}/\text{cm}$ ) $\cdot 2\text{NIP}$ )を行い、インクジェット記録媒体のサンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.7\text{g}/\text{m}^2$ であった。

### 実施例 2

- [0051] 合成シリカAに代えて合成シリカBを100部用いたこと以外は実施例1とまったく同様にして塗工液(固形分:28%、ハーキュレス粘度: $19.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、B型粘度: $340\text{mPa}\cdot\text{s}$ )を調製し、この塗工液を実施例1と全く同様にして支持体Xに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.7\text{g}/\text{m}^2$ であった。

### 実施例 3

- [0052] 合成シリカAに代えて合成シリカCを100部用いたこと以外は実施例1とまったく同様にして塗工液(固形分:28%、ハーキュレス粘度: $19.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、B型粘度: $280\text{mPa}\cdot\text{s}$ )を調製し、この塗工液を実施例1と全く同様にして支持体Xに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $5.2\text{g}/\text{m}^2$ であった。

### 実施例 4

- [0053] 塗工液の塗工量を片面 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ としたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。

#### 実施例 5

- [0054] 塗工液の塗工量を片面 $6.7\text{g}/\text{m}^2$ としたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。

#### 実施例 6

- [0055] 塗工液の塗工量を片面 $9.2\text{g}/\text{m}^2$ としたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。

#### 実施例 7

- [0056] 合成シリカA50部に対して、軽質炭酸カルシウムH(タマパール123CS:奥多摩工業社製、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ )50部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)25部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)25部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量: $6\text{meq}/\text{g}$ 、分子量:100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:30%、ハーキュレス粘度: $19.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、B型粘度: $620\text{mPa}\cdot\text{s}$ )を用いたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.6\text{g}/\text{m}^2$ であった。

#### 実施例 8

- [0057] 合成シリカA50部に対して、軽質炭酸カルシウムH(タマパール123CS:奥多摩工業社製)50部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)25部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)25部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量: $6\text{meq}/\text{g}$ 、分子量:5,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:30%、ハーキュレス粘度: $19.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、B型粘度: $580\text{mPa}\cdot\text{s}$ )を用いたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $5.3\text{g}/\text{m}^2$ であった。

#### 実施例 9

- [0058] 合成シリカA50部に対して、軽質炭酸カルシウムH(タマパール123CS:奥多摩工業社製)50部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)25部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)25部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量:3meq/g、分子量:100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:30%、ハーキュレス粘度:19.4mPa・s、B型粘度:600mPa・s)を用いたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面4.6g/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 10

- [0059] 合成シリカA50部に対して、軽質炭酸カルシウムH(タマパール123CS:奥多摩工業社製)50部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)25部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)25部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量:7meq/g、分子量:500,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:30%、ハーキュレス粘度:20.2mPa・s、B型粘度:650mPa・s)を用いたこと以外は実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面4.6g/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 11

- [0060] 合成シリカAに代えて合成シリカFを100部用いたこと以外は実施例1と全く同様にして、塗工液(固形分:23%、ハーキュレス粘度:10.6mPa・s、B型粘度:260mPa・s)を調製し、この塗工液を実施例1とまったく同様にして支持体Xに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面2.4g/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 12

- [0061] 広葉樹漂白クラフトパルプ(濾水度450ml c. s. f)からなるパルプスラリー100部に対し、填料としてカオリン10部、バンド1.0部を添加し、ツインワイヤー型抄紙機で坪量80g/m<sup>2</sup>になるように抄造して支持体Yを得た。

この支持体Yの両面に、実施例1と全く同様の塗工液をオンマシン上に設置されたブレードメータリングサイズプレスにて500m/minの速度で塗工し、乾燥後さらにカ

レンダー処理(線圧1960N/cm(200kgf/cm)・1NIP)を行い、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面5.1g/m<sup>2</sup>であった。

### 実施例 13

- [0062] 上記支持体Yの両面に、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物A100部、ポリビニルアルコール(PVA117:クラレ社製)20部、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)5部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)25部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量:6meq/g、分子量100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:23%、ハーキュレス粘度:28.3mPa・s、B型粘度:650mPa・s)を、オンマシン上に設置されたブレードメータリングサイズプレスにて500m/minの速度で塗工し、乾燥後さらにカレンダー処理(線圧1960N/cm(200kgf/cm)・1NIP)を行い、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面3.6g/m<sup>2</sup>であった。

### 実施例 14

- [0063] 軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aに代えて軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bを用いたこと以外は、実施例13と全く同様にして塗工液(固形分:25%、ハーキュレス粘度:25.6mPa・s、B型粘度:630mPa・s)を調製し、この塗工液を実施例13とまったく同様にして支持体Yに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面3.4g/m<sup>2</sup>であった。

### 実施例 15

- [0064] 軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aに代えて軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Cを用いたこと以外は、実施例13と全く同様にして塗工液(固形分:25%、ハーキュレス粘度:24.3mPa・s、B型粘度:590mPa・s)を調製し、この塗工液を実施例13とまったく同様にして支持体Yに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面3.3g/m<sup>2</sup>であった。

### [0065] <比較例1>

合成シリカAに代えて合成シリカDを100部用いたこと以外は実施例1と全く同様にして塗工液(固形分:30%、ハーキュレス粘度:21.8mPa・s、B型粘度:320mPa・s

)を調製し、この塗工液を実施例1とまったく同様にして支持体Xに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $5.1\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0066] <比較例2>

合成シリカAに代えて合成シリカEを100部用いたこと以外は実施例1と全く同様にして塗工液(固形分:28%、ハーキュレス粘度:18.5mPa・s、B型粘度:360mPa・s)を調製し、この塗工液を実施例1とまったく同様にして支持体Xに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0067] <比較例3>

シリカ(ファインシールX37(トクヤマ社製)、吸油量:260ml/100g、BET比表面積:275 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径:2.7 $\mu\text{m}$ )100部に対して、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)40部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォードガム295:日成共益社製)40部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量:6meq/g、分子量:100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:25%、ハーキュレス粘度:17.0mPa・s、B型粘度:540mPa・s)を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面 $4.9\text{g}/\text{m}^2$ であった。このサンプルは表面強度が弱いため、乾燥時に塗工層の脱落が発生した。

[0068] <比較例4>

合成シリカA100部に対して、ポリビニルアルコール(PVA117:クラレ社製)50部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロヒドリン、アニオン要求量:6meq/g、分子量:100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:20%、ハーキュレス粘度:39.5mPa・s、B型粘度:700mPa・s)を用い、実施例1と全く同一の支持体X上に塗工を試みたが、塗工液の飛散(ジャンピング)が激しく、記録媒体サンプルを得ることができなかった。

[0069] <比較例5>

乾式粉碎シリカ(NIPSIL E743(日本シリカ工業社製)、吸油量160ml/100g、BET比表面積40 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径1.5 $\mu\text{m}$ )100部に対して、ポリビニルアルコール(PVA103:クラレ社製)50部、カチオン性樹脂(ポリアミンアンモニアエピクロロ

ヒドリン、アニオン要求量:6meq/g、分子量:100,000)20部、カチオン性サイズ剤(SS335:日本PMC社製)10部からなる塗工液(固形分:28%、ハーキュレス粘度:19.7mPa・s、B型粘度:650mPa・s)を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面4.9g/m<sup>2</sup>であった。このサンプルの乾燥時に、塗工層の脱落が若干発生した。

[0070] <比較例6>

合成シリカAに代えて合成シリカGを用いたこと以外は実施例12と全く同様にして、塗工液(固形分:23%、ハーキュレス粘度:12.5mPa・s、B型粘度:280mPa・s)を調製し、この塗工液を実施例12と全く同様にして支持体Yに塗工し、記録媒体サンプルを得た。塗工液の塗工量は片面2.5g/m<sup>2</sup>であった。

[0071] <評価>

各実施例及び比較例について、以下の方法で評価を行った。

[0072] 1) 印字濃度

SCITEX6240システムプリンター(SCITEX社製)でサンプルにインクジェット印字(黒)し、24時間後の印字濃度をマクベス濃度計(RD918)で測定した。印字濃度が1.2未満であると、印字濃度の低下が目立って好ましくない。

2) インク吸収性

上記SCITEX6240システムプリンターでサンプルにインクジェット印字(黒べた)した際のインクの吸収性について、目視で評価した。

◎:吸収が非常に早い。

○:吸収が早い。

△:吸収が若干遅いが、実使用上問題ないレベル。

×:吸収が遅く、装置汚れや印字部の汚れにつながり、使用不可。

[0073] 3) 耐水性

上記SCITEX6240システムプリンターでサンプルに「電」の文字をインクジェット印字(黒)し、3時間経過後に20μlの水を印字部に滴下し、耐水性を評価した。

○:印字部の滲みがほとんど見られない。

△:印字部の滲みが見られるが、文字の判別はできる。

×:印字部が滲み、文字の判別がほとんどできない。

#### 4) オフセット印刷適性

オフセット印刷機(印刷速度:70m/分)で印刷し、評価した。

◎:全く、問題がなく操業できるレベル。

○:わずかに塗工層の粉落ちなどが発生するが、問題がなく操業できるレベル。

△:若干、ブランケットの汚れ、印字部のかすれなどが発生するが、操業可能なレベル。

×:ブランケットの汚れ、印字部のかすれが発生し、操業上問題となるレベル。

#### [0074] 5) オンマシンコーターでの塗工適性

○:塗工液の飛散(ジャンピング)、塗工層の脱落がほとんど発生しない。

△:塗工液の飛散(ジャンピング)、塗工層の脱落が若干発生し、操業効率の低下となるレベル。

×:塗工液の飛散(ジャンピング)、塗工層の脱落が発生し、操業上大きな問題となるレベル。

[0075] 得られた結果を表1、表2に示す。なお、合成シリカと軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を「シリカ系顔料」と表示した。

[表1]

	顔料の種類	塗工液中のシリカ系顔料の特性		シリカ系顔料の平均粒子径(μm)	顔料中の(軽質炭酸カルシウム/シリカ)の比	塗工液の特性			
		吸油量(mL/100g)	BET比表面積(m <sup>2</sup> /g)			片面塗工量(g/m <sup>2</sup> )	ハーキレス粘度(mPa·s)	B型粘度(mPa·s)	固形分濃度(重量%)
実施例1	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	4.7	19.0	300	28.0
実施例2	合成シリカB	122	83	1.3	0/100	4.7	19.8	340	28.0
実施例3	合成シリカC	170	81	2.7	0/100	5.2	19.5	280	28.0
実施例4	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	2.5	19.0	300	28.0
実施例5	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	6.7	19.0	300	28.0
実施例6	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	9.2	19.0	300	28.0
実施例7	合成シリカA+軽質炭酸カルシウムH	147	80	2.1	50/50	4.6	19.9	620	30.0
実施例8	"	147	80	2.1	50/50	5.3	19.1	580	30.0
実施例9	"	147	80	2.1	50/50	4.6	19.4	600	30.0
実施例10	"	147	80	2.1	50/50	4.6	20.2	650	30.0
実施例11	合成シリカF	177	104	2.2	0/100	2.4	10.6	260	23.0
実施例12	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	5.1	19.0	300	28.0
実施例13	軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物A	180	30	7.3	30/70	3.6	28.3	650	23.0
実施例14	軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物B	160	28	4.4	50/50	3.4	25.6	630	25.0
実施例15	軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物C	140	26	3.6	70/30	3.3	24.3	590	25.0
比較例1	合成シリカD	214	78	3.4	0/100	5.1	21.8	320	30.0
比較例2	合成シリカE	82	95	0.5	0/100	5.0	18.5	360	28.0
比較例3	シリカ	260	275	2.7	0/100	4.9	17.0	540	25.0
比較例4	合成シリカA	147	80	2.1	0/100	塗工不能	39.5	700	20.0
比較例5	乾式シリカ	160	40	1.5	0/100	4.9	19.7	650	28.0
比較例6	合成シリカG	135	102	0.6	0/100	2.5	12.5	280	23.0



[表2]

	塗工方法	評価結果				
		印字濃度 (O.D.)	インク 吸収性	耐水性	オフセット 印刷適性	オンマシン 塗工適性
実施例1	ゲートロール	1.33	○	○	○	○
実施例2	ゲートロール	1.30	○	○	○	○
実施例3	ゲートロール	1.31	○	○	○	○
実施例4	ゲートロール	1.29	△	○～△	○	○
実施例5	ゲートロール	1.34	○	○	○	○
実施例6	ゲートロール	1.33	◎	○	△	○
実施例7	ゲートロール	1.30	○	○	◎	○
実施例8	ゲートロール	1.23	○	○	◎	○
実施例9	ゲートロール	1.35	○	△	◎	○
実施例10	ゲートロール	1.34	○	△	◎	○
実施例11	ゲートロール	1.25	△	○	○	○
実施例12	プレートメーティング サイズプレス	1.32	○	○	○	○
実施例13	プレートメーティング サイズプレス	1.28	◎	○	△	○
実施例14	プレートメーティング サイズプレス	1.24	◎	○	△	○
実施例15	プレートメーティング サイズプレス	1.21	◎	○	△	○
比較例1	ゲートロール	1.22	◎	○	△～×	△
比較例2	ゲートロール	1.12	×	○	○	○
比較例3	ゲートロール	1.33	◎	○	×	×
比較例4	ゲートロール	—	—	—	—	—
比較例5	ゲートロール	1.29	×	○	△～×	△
比較例6	プレートメーティング サイズプレス	1.10	△	○	○	○

[0076] 表1、2から明らかなように、各実施例の場合、印字濃度、耐水性、オフセット印刷適性、及びオンマシン塗工適性にいずれも優れ、オフセット印刷及び両面印刷ができ、オンマシントランスファーロールコーターで製造可能なインクジェット記録媒体であることが判明した。

特に、顔料として合成シリカに加え、軽質炭酸カルシウムを含有させた実施例7～10の場合、オフセット印刷適性が最も優れたものとなった。なお、塗工量が $7\text{g}/\text{m}^2$ を超えた実施例6の場合、他の実施例に比べてオフセット印刷適性が若干劣ったが実用上問題はなかった。また、合成シリカの製造の際、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸のみで中和した実施例11の場合、塗工量を多く( $4.6\text{g}/\text{m}^2$ 以上程度)確保しようとする

と、塗工ムラが発生しやすくなったので、塗工量が $2.4\text{g}/\text{m}^2$ となり、塗工性に若干の難があったが、実用上問題はなかった。

また、顔料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を用いた実施例13-15の場合、インク吸収性が特に優れていた。

[0077] これに対して、顔料中の合成シリカの吸油量が $200\text{ml}/100\text{g}$ を超え、平均粒子径が $3.0\mu\text{m}$ を超えた比較例1の場合、オフセット印刷適性が大幅に低下した。又、顔料中の合成シリカの吸油量が $90\text{ml}/100\text{g}$ 未満で、平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 未満である比較例2の場合、印字濃度が大幅に低下した。顔料中の合成シリカの吸油量が $200\text{ml}/100\text{g}$ を超え、BET比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ を超えた比較例3の場合、オフセット印刷適性とオンマシン塗工適性がいずれも大幅に低下した。塗工液のハーキユレス粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えた比較例4の場合、オンマシンゲートロールコーターでの塗工ができなかった。

さらに、顔料中の合成シリカのBET比表面積が $45\text{m}^2/\text{g}$ 未満であった比較例5の場合、インク吸収性、オフセット印刷適性が大幅に低下した。平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 未満の合成シリカを用いた比較例6の場合、印字濃度が大幅に低下した。

## 請求の範囲

- [1] 支持体の少なくとも一方の面に、顔料及びバインダーを主成分とする塗工液をトランスファーロールコーターで塗工後、乾燥してインク受理層を設けるインクジェット記録媒体の製造方法であって、前記塗工液のハーキュレス粘度が $5\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$ で、かつ前記顔料が吸油量 $90\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $45\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ の合成シリカ、及び／又は、吸油量 $100\sim 250\text{ml}/100\text{g}$ 、BET比表面積 $5\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.0\sim 10\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。
- [2] 前記合成シリカが、珪酸ソーダ水溶液を鉍酸および／又は酸性金属塩水溶液により中和して得られた合成シリカスラリーを湿式粉碎したものであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [3] 前記合成シリカが珪酸ソーダ水溶液を硫酸アルミニウム水溶液により中和して得られた合成シリカであることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [4] 前記軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物は、軽質炭酸カルシウムとアルカリ性の珪酸金属塩水溶液とを混合した液に、該液の煮沸温度以下の温度で鉍酸を添加し液のpHを $7\sim 9$ に調整して得られることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [5] 前記軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物における、軽質炭酸カルシウム／シリカの固形分質量比が $30/70\sim 70/30$ であることを特徴とする請求項1又は4に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [6] 前記合成シリカスラリーを湿式粉碎して得られる前記合成シリカ、及び／又は前記pHに調整して得られる前記軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物を、乾燥工程を経ずに塗工液中に配合することを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [7] 前記顔料が、前記合成シリカ及び／又は前記軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物、並びに平均粒子径 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウムを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

- [8] 前記トランスファーロールコーターがゲートロールコーターであることを特徴とする請求項1〜7のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [9] 前記インク受理層の塗工量が片面あたり $2\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項1〜8のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。
- [10] 前記塗工液中にカチオン性樹脂を含有する請求項1〜9のいずれかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01, D21H19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-244337 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24.09.96), Full text & EP 730976 A2	1
A	JP 8-269893 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Full text & EP 734882 A2	1
A	JP 1-141783 A (Honshu Paper Co., Ltd.), 02 June, 1989 (02.06.89), Full text (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 2004 (22.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011084

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-329412 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Full text (Family: none)	1
A	JP 7-101142 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 18 April, 1995 (18.04.95), Full text & EP 685344 A2 & US 5576088 A	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01, D21H19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-244337 A (日本製紙株式会社) 1996. 09. 24, 全文 & EP 730976 A2	1
A	JP 8-269893 A (日本製紙株式会社) 1996. 10. 15, 全文 & EP 734882 A2	1
A	JP 1-141783 A (本州製紙株式会社) 1989. 06. 02, 全文 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-329412 A (三菱製紙株式会社) 1995. 12. 19, 全文 (ファミリーなし)	1
A	JP 7-101142 A (三菱製紙株式会社) 1995. 04. 18, 全文 & EP 685344 A2 & US 5576088 A	1